

### Kontaktoberflächen für elektrische Kontakte

Die Erfindung betrifft verbesserte Kontaktoberflächen für elektrische Kontakte nach dem Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs.

#### Stand der Technik

Elektrische Verbinder wie Buchsen und Stecker werden typischerweise aus einem Substrat aus einer Legierung auf Kupferbasis, das für eine gute elektrische Leitfähigkeit sorgt, hergestellt. Wenn der elektrische Verbinder während des Betriebs erhöhter Temperatur ausgesetzt wird, wie bspw. unter der Motorhaube eines Kraftfahrzeugs, wird das Substrat aus einer Legierung auf Kupferbasis mit hoher Festigkeit und hohem Spannungsrelaxations-Widerstand hergestellt.

Zur Verringerung des Anlaufens des Substrats auf Kupferbasis bei erhöhter Temperatur und zur Verbesserung der Lötbarkeit wird häufig eine Deckschicht auf das Substrat aufgebracht. Typische Deckschichten bestehen aus Nickel, Palladium/Nickel-Legierungen, Zinn oder Zinnlegierungen. Zur Kostenminimierung wird häufig Zinn verwendet, wobei es sich meist um feuerverzinnnte oder galvanisch abgeschiedene Schichten im Bereich weniger  $\mu\text{m}$  handelt. Hierbei zeichnet sich Zinn durch seine Duktilität sowie durch seine gute elektrische Leitfähigkeit aus.

Üblicherweise besteht das Substrat aus Kupfer-Basis-Legierungen wie z.B.  $\text{CuSn}_4$ -Bronze,  $\text{CuNiSi}$ , usw., die häufig als Grundwerkstoff für elektrische Steckverbindungen dienen. Bei erhöhten Temperaturen kann es dazu kommen, dass Kupfer aus dem Substrat heraus diffundiert und sich mit dem Zinn unter Bildung intermetallischer Verbindungen wie  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  und  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  vereinigt. Die Bildung dieser intermetallischen Verbindungen verringert die

Menge an unreaktiertem oder freiem Zinn an der Oberfläche. Dies verschlechtert die elektrischen, Korrosions- und andere Leistungsmerkmale.

Als ThermoZinn ist eine durch Warmauslagerung entstehende "Zinnschicht" bekannt, die zu 100% aus intermetallischen Phasen besteht. Darüber hinaus werden häufig AuCo-Legierungen mit Unternickelung sowie Ag-Oberflächen, z.T. mit Unterkupferung oder Unternickelung, eingesetzt.

ThermoZinn hat sich bislang jedoch nicht unter allen Prüfbedingungen (z.B., chemische Tests oder abrasive Belastung) als erfolgreiche Lösung herausgestellt und hat daher nur einen vernachlässigbar kleinen Marktanteil.

Es ist weiterhin bekannt, dass Zinnlegierungen aufgrund ihrer geringen Härte bzw. ihres geringen Verschleißwiderstandes durch häufiges Stecken oder fahrzeug- bzw. motorbedingte Vibrationen im Steckverbinder leicht zur verstärkten Oxidation (Reibkorrosion) und zum Durchrieb neigen. Dieser Durchrieb bzw. die Reibkorrosion können zu einem Ausfall einer Komponente (Sensor, Steuergerät, elektrische Komponenten allgemein) führen.

Hinzu kommt, dass die Steckkräfte aufgrund der hohen Adhäsionsneigung und der plastischen Verformung für viele Anwendungsfälle wie hochpolige Steckverbinder (> 100 Pins bzw. Kontakte) zu hoch sind. Speziell Oberflächen auf der Basis von Zinn und Silber neigen zur Kaltverschweißung aufgrund von Adhäsion und sind in Selbstpaarungen durch hohe Reibwerte gekennzeichnet (Reibungskoeffizient  $\mu \sim 1$ ).

Auch bei herkömmlichen Silber- oder Goldschichten kann es bei einem Schichtdurchrieb oder Schichtabplatzern aufgrund schlechter Haftung zu tribologischen Verschleißmechanismen des Grundmaterials oder der Zwischenschicht (häufig Cu oder Ni) kommen.

Aufgrund der Altautorichtlinie EG 2000/53 ist es untersagt, bleihaltige Zinnschichten zu verwenden. Da das Blei die Whiskerbildung (Whisker sind winzige haarförmige Kristalle) hemmt, kommt es bei galvanischem Reinzinn verstärkt zum Whiskerwachstum, was zu Kurzschlüssen führen kann.

In der US-A-5,028,492 wird eine Kompositbeschichtung für elektrische Kontakte beschrieben, die eine duktile Metallmatrix und eine gleichförmig verteilte Polymerkomponente beinhaltet. Dabei liegt die Polymerkomponente in einer Konzentration vor, die die beim Einstecken eines Kontakts in eine entsprechende Fassung auftretenden Reibkräfte reduziert. Die Kompositbeschichtung weist eine geringere Reibung und eine verbesserte Reiboxidation im Gegensatz zu einer galvanisch abgeschiedenen Zinnbeschichtung auf.

Die US-A-5,916,695 offenbart einen elektrischen Kontakt mit einem kupferbasierten Substrat, das mit einer zinnbasierten Deckschicht versehen ist. Um die Diffusion des Kupfers aus dem Substrat in die Deckschicht und die damit verbundene Bildung von intermetallischen Schichten zu verhindern, wird zwischen dem Substrat und der Deckschicht eine Sperrschicht aufgebracht. Diese Sperrschicht enthält 20 bis 40 Gew.-% Nickel und besteht vorzugsweise hauptsächlich aus Kupfer (Cu-Basis). Die zinnbasierte Deckschicht kann u.a. Zusätze wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ , Graphit oder  $\text{MoS}_2$  als Schmierstoffe enthalten.

#### Vorteile der Erfindung

Die erfindungsgemäßen Kontaktflächen haben gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass sie bei weiterhin guter elektrischer Kontaktierung niedrigere Steckkräfte erfordern.

Weiterhin ist vorteilhaft, dass sie durch den Gehalt an Antioxidanzien im enthaltenen Schmierstoff einen Schutz der Oberfläche vor Korrosion bieten.

Außerdem ergibt sich der Vorteil eines erhöhten Verschleißschutzes und somit einer Lebensdauererhöhung der Kontakte.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

### Kurze Beschreibung der Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiele der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Die Figur zeigt die Anordnung der Graphitteilchen in einer Ag-Kontaktschicht.

### Ausführungsbeispiele

Kern der Erfindung ist der Aufbau einer Ag-Deckschicht mit darin eingebetteten feindispersen Graphitteilchen auf einem kupferbasierten Substrat für elektrische Kontakte im Automobil, die es erlaubt, dass bei gleichbleibend guter Kontaktierung niedrigere Steckkräfte erforderlich sind.

Wie in der Figur gezeigt, wird zunächst auf dem elektrischen Kontakt, d.h., auf dem kupferbasierten Substrat 10 eine Ag-Kontaktoberfläche 12 mittels galvanischer Verfahren, bspw. Bäder oder reel-to-reel-Verfahren, erzeugt.

Die Ag-Schicht kann mit oder auch ohne Zwischenschichten als Diffusionsbarrieren, wie Unternickelung, sowie mit oder ohne Flash aus Edelmetall wie z.B. Au, Pt, Ru oder Pd abgeschieden werden.

Die Schichtdicke der abgeschiedenen Ag-Schicht liegt erfindungsgemäß, je nach Anwendung zwischen etwa 1,0 und etwa 10  $\mu\text{m}$ .

In die Ag-Schicht sind feindisperse Graphitteilchen 14 eingebracht, bspw. durch Verwirbelung von Graphit und chemischen Hilfsstoffen zum Einbinden (Netzmittel), wobei die Graphitmengen im Bereich von 1 bis 3 Gew.-% Kohlenstoff der Ag-Schicht bzw. im Bereich von 3 bis 10 Flächen-% Kohlenstoff liegen. Die Graphitteilchen liegen bevorzugt als Plättchen oder Flakes vor und haben eine Länge im Bereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ , eine Dicke im Bereich von 0,05 bis 2  $\mu\text{m}$  und eine Breite im Bereich von 0,05 bis 2  $\mu\text{m}$ . Bevorzugt ist, wenn bzgl. Dicke und Breite nicht gleichzeitig der maximale Wert, also 2  $\mu\text{m}$ , auftritt. In einer

bevorzugten Ausführungsform sind die Graphitteilchen anisotrop entlang der Habitusebene der Ag-Schicht, d.h., entlang der längsten Achse der Schichtebene angeordnet (vgl. Fig.).

Das Aspektverhältnis der Graphitteilchen, d.h., das Verhältnis Länge zu Dicke beträgt vorzugsweise 1:2 bis 1:40.

Die erfindungsgemäßen Kontaktflächen erlauben niedrigere Steckkräfte aufgrund des vorhandenen Schmierstoffs Graphit. Aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit des Schmierstoffes ist eine gute Kontaktierung gewährleistet. Im Schmiermittel enthaltene Antioxidanzien schützen die Oberfläche vor Korrosion, es wird eine hohe Verschleißbeständigkeit sowie eine hohe Steckzyklenzahl erhalten.

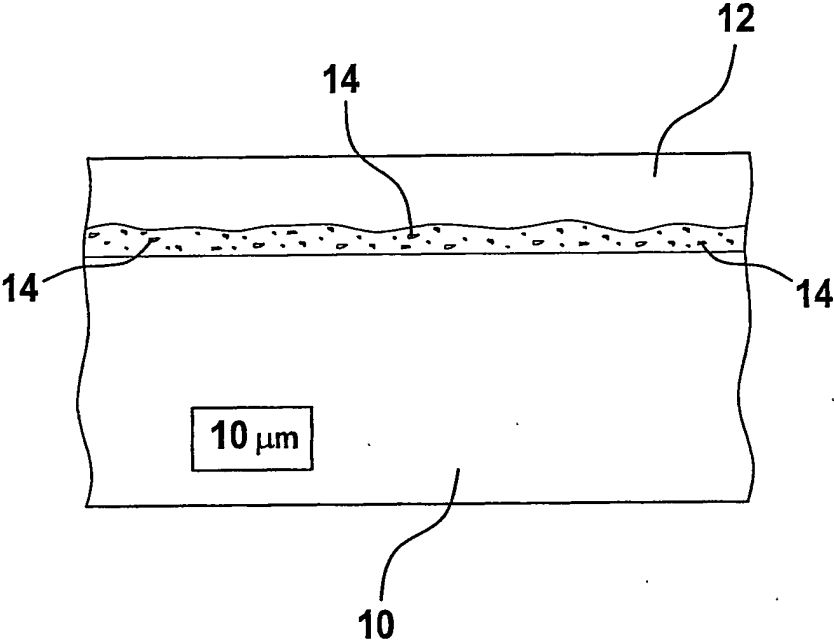
Die erfindungsgemäßen Kontaktflächen finden bevorzugt Verwendung in elektrischen Kontakte in motornahen Automobilsteckverbindungen.

## Ansprüche

1. Kontaktoberfläche für elektrische Kontakte, wobei auf einem kupferbasierten Substrat eine mittels galvanischer Verfahren abgeschiedene Ag-Schicht angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Ag-Schicht feindisperse Graphitteilchen in einer Menge von 1 bis 3 Gew.-% der Ag-Schicht enthält, wobei die Graphitteilchen eine Länge im Bereich von 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$  aufweisen.
2. Kontaktoberfläche nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Graphitteilchen eine Länge im Bereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweisen.
3. Kontaktoberfläche nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Graphitteilchen eine Dicke im Bereich von 0,05 bis 2  $\mu\text{m}$ .
4. Kontaktoberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Dicke zu Länge der Graphitteilchen im Bereich von 1:2 bis 1:40 liegt.
5. Kontaktoberfläche nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Graphitteilchen vorzugsweise anisotrop/statistisch entlang der Habitusebene der Ag-Schicht angeordnet sind.
6. Kontaktoberfläche nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Ag-Schicht im Bereich von etwa 1 bis etwa 10  $\mu\text{m}$  liegt.
7. Kontaktoberfläche nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Graphitteilchen nicht gleichzeitig die maximale Dicke und Breite aufweisen.

8. Verwendung der Kontaktoberfläche nach einem der vorstehenden Ansprüche für elektrische Kontakte in motornahen Automobilsteckverbindungen.

Fig. 1





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/001733

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 H01R4/58 H01R13/03 H01H1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 H01R H01H C25D C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 41 33 466 A (FUJI ELECTRIC CO LTD) 7 May 1992 (1992-05-07)	1-4, 6, 7
Y	column 3, line 22 - column 5, line 15 figures 1-3	5, 8
Y	US 5 967 860 A (RICKETTS MARK ET AL) 19 October 1999 (1999-10-19)	5, 8
A	column 2, line 37 - column 4, line 35 column 5, line 31 - column 6, line 8 figure 1	1, 6
A	EP 0 825 682 A (WERMELINGER AG) 25 February 1998 (1998-02-25) column 3, line 25 - column 6, line 41 figures 1-4	1, 6, 8
	----- -/-- -----	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 2004

Date of mailing of the international search report

24/11/2004

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ledoux, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/001733

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 729 162 A (SCHNEIDER ELECTRIC SA)  28 August 1996 (1996-08-28)  column 2, line 57 - column 3, line 53  figures 3,4</p> <p>-----</p>	1,6,8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/001733

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4133466	A	07-05-1992	DE 4133466 A1	07-05-1992
			GB 2251133 A ,B	24-06-1992
			KR 9513422 B1	08-11-1995
			US 5199553 A	06-04-1993
US 5967860	A	19-10-1999	NONE	
EP 0825682	A	25-02-1998	EP 0825682 A2	25-02-1998
EP 0729162	A	28-08-1996	FR 2731106 A1	30-08-1996
			DE 69603387 D1	02-09-1999
			DE 69603387 T2	18-11-1999
			EP 0729162 A1	28-08-1996
			ES 2135179 T3	16-10-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE2004/001733

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 H01R4/58 H01R13/03 H01H1/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 H01R H01H C25D C22C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 41 33 466 A (FUJI ELECTRIC CO LTD) 7. Mai 1992 (1992-05-07)	1-4,6,7
Y	Spalte 3, Zeile 22 - Spalte 5, Zeile 15 Abbildungen 1-3	5,8
Y	US 5 967 860 A (RICKETTS MARK ET AL) 19. Oktober 1999 (1999-10-19)	5,8
A	Spalte 2, Zeile 37 - Spalte 4, Zeile 35 Spalte 5, Zeile 31 - Spalte 6, Zeile 8 Abbildung 1	1,6
A	EP 0 825 682 A (WERMELINGER AG) 25. Februar 1998 (1998-02-25) Spalte 3, Zeile 25 - Spalte 6, Zeile 41 Abbildungen 1-4	1,6,8
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  11. November 2004		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  24/11/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Ledoux, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE2004/001733

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 729 162 A (SCHNEIDER ELECTRIC SA)  28. August 1996 (1996-08-28)  Spalte 2, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 53  Abbildungen 3,4</p> <p>-----</p>	1,6,8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/001733

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4133466 A	07-05-1992	DE 4133466 A1	07-05-1992
		GB 2251133 A ,B	24-06-1992
		KR 9513422 B1	08-11-1995
		US 5199553 A	06-04-1993
US 5967860 A	19-10-1999	KEINE	
EP 0825682 A	25-02-1998	EP 0825682 A2	25-02-1998
EP 0729162 A	28-08-1996	FR 2731106 A1	30-08-1996
		DE 69603387 D1	02-09-1999
		DE 69603387 T2	18-11-1999
		EP 0729162 A1	28-08-1996
		ES 2135179 T3	16-10-1999